

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073276 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 65/336, C08L 71/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001023
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-024169 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾高 英年 (ODAKA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP). 岩切 浩 (IWAKIRI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROLYZABLE SILICON GROUP-CONTAINING OXYALKYLENE POLYMER AND CURING COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: 加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法およびその硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a method for efficiently producing a hydrolyzable silicon group-containing oxyalkylene polymer which has a low viscosity while securing flexibility of a cured product, causes no contamination around a sealed portion, and has no adverse effect on adhesiveness. Specifically disclosed is a method for producing a hydrolyzable silicon group-containing oxyalkylene polymer which is characterized in that an oxyalkylene polymer wherein a first oxyalkylene polymer having at least two active hydrogen groups and a second oxyalkylene polymer having one active hydrogen group exist together is used as the raw material and the active hydrogen groups are converted into hydrolyzable silicon groups.

(57) 要約: 本発明の課題は、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体を効率的に製造することである。少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と 1 個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を原料とし、前記活性水素基を加水分解性珪素基に変換することを特徴とする加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法により上記課題が解決する。



WO 2005/073276 A1

明 細 書

加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法およびその硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、湿分存在下で硬化可能な硬化性組成物およびその原料となる加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 末端に加水分解性珪素基を有する各種の化合物を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用する方法は、よく知られており工業的に有用な方法である。このような化合物のうち、特に主鎖がオキシアルキレンである重合体は室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する上で好ましい特性を備えている。また、これらの加水分解性珪素基含有有機重合体をエポキシ樹脂やアクリル樹脂と組み合わせて使用することにより、強度、接着性および耐候性を向上させる方法も広く知られており、工業的に有用な方法となっている。そのような湿分硬化性の化合物としては、(特許文献1)および(特許文献2)等に記載されている末端に加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の化合物が挙げられる。

[0003] 末端に加水分解性珪素基を有するこのような化合物では、一般にその分子量が大きい程、硬化物の柔軟性は増すが化合物の粘度は高いものとなり、作業性が著しく悪くなる。また、そのような化合物の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものとなる。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

[0004] そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用されている。しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング材等に使用した場合、シーリング部周辺の汚染や接着性へ悪影響を及ぼすという欠点がある。

[0005] この問題を解決する方法として、可塑剤の代わりに、直鎖状分子鎖の一方の末端

が有機基で封鎖されかつ他方の末端が加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を用いる方法(特許文献3)、高分子量でかつ1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体に、低分子量でかつ1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体を併せ用いる方法(特許文献4)、高分子量でかつ末端基あたりの加水分解性珪素基含有率が50%以上のオキシアルキレン重合体に、末端基あたりの加水分解性珪素基含有率が50%未満のオキシアルキレン重合体を併せ用いる方法(特許文献5)等が提案されている。

[0006] 可塑剤の代わりに使用されるこれら1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、P=N結合を有する化合物触媒などの触媒存在下で重合された水酸基などの活性水素基を末端に有するオキシアルキレン重合体から合成される。中でも、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてオキシアルキレン重合体を製造する場合、特にアルキレンオキッドとしてプロピレンオキッドを用いると、重合中に副生する不飽和モノオールが少なく、アルカリ金属触媒では得ることが出来ない高分子量で単分散なオキシアルキレン重合体を得られることから、好んで用いられる。

[0007] しかしながら、これまで、可塑剤の代わりに使用される1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体は、1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体とは別に重合し、水酸基などの活性水素基を加水分解性珪素基に変換して製造されていた。その後、可塑剤の代わりとして、比較的高分子量で1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体へ添加されて使用されていた。すなわち、比較的高分子量で1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体と可塑剤の代わりに使用される1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が少ない加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を別々に製造しており、製造方法が煩雑であった。

特許文献1:特開平3-72527号公報

特許文献2:特開平3-47825号公報

特許文献3:特開平4-57850号公報

特許文献4:特開平5-59267号公報

特許文献5:特開平9-95609号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] そこで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の効率的な製造方法について検討した結果、本発明に至った。

課題を解決するための手段

- [0009] すなわち、本発明は、
少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を原料とし、前記活性水素基を加水分解性珪素基に変換することを特徴とする加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法である。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体を効率的に製造できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法では、少なくとも2種のオキシアルキレン重合体を原料として用いる。
- [0012] 第一のオキシアルキレン重合体原料は、活性水素基を少なくとも2個有するオキシアルキレン重合体であり、第二のオキシアルキレン重合体原料は、活性水素基を1個有するオキシアルキレン重合体である。
- [0013] 第一のオキシアルキレン重合体の数平均分子量は活性水素基当りで4,000以上が好ましく、4,000より低い場合は加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の硬化物の伸びが低くなる虞がある。数平均分子量は5,000以上が好ましく、7,000以上が特に好ましい。
- [0014] これに対し、第二のオキシアルキレン重合体の分子量は、第一のオキシアルキレン

重合体のGPC(ゲルパーミューションクロマトグラフィー)ピークトップ分子量の0.6倍以下が好ましく、0.6倍より大きい場合には減粘効果が小さくなる虞がある。同分子量は、0.5倍以下であることがより好ましく、0.4倍以下であることが特に好ましい。一方、第二のオキシアルキレン重合体の分子量が低すぎると活性水素基を加水分解性珪素基に変換する際に珪素化合物が多量に必要になってコストアップにつながるため、第二のオキシアルキレン重合体の分子量は2000以上が現実的で好ましい。

[0015] また、第二のオキシアルキレン重合体の粘度は、第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存する重合体の粘度の3/4以下が好ましく、3/4より大きい場合には減粘効果が小さいと考えられる。

[0016] また、第二のオキシアルキレン重合体は、第一のオキシアルキレン重合体100重量部に対して300重量部以下共存させることが好ましく、300重量部より大きい場合には最終的に得られる加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の硬化性が著しく悪くなり、場合によっては硬化しない虞がある。200重量部以下がより好ましく、100重量部以下であることが特に好ましい。しかし、あまりに少なすぎると、期待される減粘効果が得られなくなるので、3重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上、特に好ましくは10重量部以上である。最も好ましくは20重量部以上である。

[0017] 本発明で原料として用いるオキシアルキレン重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒(特開昭61-197631等の公報参照)、複合金属シアン化物錯体触媒(USP3278457, USP3278458, USP3278459, USP3427256, USP4055188, USP4721818等の各公報参照)、P=N結合を有する化合物触媒(特開平11-106500、特開平10-36499、特開平11-302371等の各公報参照)などの触媒存在下、少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキン化合物などのイニシエータにアルキレンオキンドなどを重合させて製造することができる。これら触媒の中でも高分子量で着色のないオキシアルキレン重合体を得られる複合金属シアン化物錯体触媒やP=N結合を有する化合物触媒を用いることが好ましく、特に、複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。

[0018] 複合金属シアン化物錯体触媒としては、 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 、 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 、 $Fe[Fe(CN)_6]$ 、 $Fe[Co(CN)_6]$ などが挙げられる。より好ましくは $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ (す

なわち、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体)を触媒骨格として、有機配位子が配位した構造を有するものが好ましい。

- [0019] このような触媒は、例えば水中でハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる反応生成物に有機配位子を配位させて製造できる。ハロゲン化金属塩の金属としては、Zn(II)又はFe(II)が好ましく、Zn(II)が特に好ましい。ハロゲン化金属塩としては特に塩化亜鉛が好ましい。アルカリ金属シアノメタレートのシアノメタレートを構成する金属としては、Co(III)又はFe(III)が好ましく、Co(III)が特に好ましい。アルカリ金属シアノメタレートとしては、カリウムヘキサシアノコバルテートが好ましい。有機配位子としては、アルコール及び／又はエーテルが好ましい。tert-ブチルアルコール、下記式4で表される化合物、エタノール、sec-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール及びイソプロピルアルコールなどのアルコール、並びに、エチレングリコールジメチルエーテル(以下、グライム)、ジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、トリグライム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、ジオキサン、及びMnが150〜5000のポリエーテルなどのエーテルから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。なかでもtert-ブチルアルコール、下記式4で表される化合物、及びグライムから選ばれる1種又は2種以上が特に好ましい。



(式中、 R^4 はメチル基又はエチル基、 R^n はエチレン基又は該エチレン基の水素原子がメチル基又はエチル基で置換された基、 n は1、2又は3である。)

式4で表される化合物としては、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ペンチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ペンチルエーテルが好ましく、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルが特に好ましい。

- [0020] 複合金属シアン化物錯体触媒は、ハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる触媒骨格を、有機配位子中で攪拌し熟成させ、ついで公知の方法により、濾別、洗浄、乾燥させることで製造できる。

- [0021] イニシエータとしては、活性水素含有化合物が使用でき、下記の化合物が挙げら

れる。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールなどの一価の1級、2級、3級アルコール。アリルアルコール、メタリルアルコール、プロペニルアルコールなどの1価の不飽和基含有アルコール類。及び、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオールなどをモノアリルエーテル化した前記のモノアリルエーテル化体やモノビニルエーテル化した前記のモノビニルエーテル化体などの1価の不飽和基含有アルコール類、及びモノアルキルエーテル化した前記のモノアルキルエーテル化体などの1価の飽和アルコール類。エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、シュクロース、メチルグリコシドなどの多価アルコール類。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類。ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、ハイドロキノンなどのフェノール化合物。エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン類。または前記既出のイニシエータにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物である加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体より低分子量のオキシアルキレン重合体。

[0022] 上記イニシエータは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。但し、第一のオキシアルキレン重合体を重合するために使用する第一のイニシエータは、少なくとも2個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。第一のオキシアルキレン重合体は加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体へ変換後、湿分等により硬化し、ゴム状弾性体となる成分であり、その目的から少なくとも2個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。

[0023] 一方、第二のオキシアルキレン重合体を重合するために使用する第二のイニシエータは、1個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。第二のオキ

シアルキレン重合体は、オキシアルキレン重合体の粘度を低下させる目的で共存させるため、分子量が比較的小さい。このため2個以上の活性水素基を含有する化合物を多く含むと、第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体からなる加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性が低下し、硬く脆い硬化物となってしまう。1個の活性水素基を含有する化合物を第二のイニシエータとして重合したオキシアルキレン重合体を原料とする場合には、加水分解性珪素基導入後に湿分等により硬化した後も本発明の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性を低下させないため、第二のオキシアルキレン重合体を重合するために使用する第二のイニシエータは、1個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましく、式1で表されるイニシエータを用いることが特に好ましい。

[0024] R^1-OH …式1

(式中、 R^1 は不飽和基を有しない、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基である。)

また、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータ量は、第一のオキシアルキレン重合体のイニシエータ量に対してモル比で5以下であり、5より多い場合は最終的に得られる加水分解性珪素基含有オキシプロピレン重合体の硬化性が著しく悪くなり、場合によっては硬化しない虞がある。そのモル比は3以下であることが好ましく、2以下であることが特に好ましい。

[0025] アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブROMヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシレングリシジルエーテル、トリフルオロプロピレンオキシドなどが挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよい。これらのうち、プロピレンオキシドが好ましい。

[0026] 本発明の原料となる少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法としては、第一のオキシアルキレン重合体を重

合した後、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを添加する方法(後添加法)と、第一と第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを共存させて同時に重合する方法(共開始法)があり、どちらの方法で重合しても良い。また、別々に重合して混合する方法であっても良い。

[0027] 後添加法では、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを添加する時期とアルキレンオキシドの供給量を変化させることで第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量とその比を任意に決めることができ、効果的にオキシアルキレン重合体の粘度を低減させる方法として適用することができる。

[0028] 第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータは、第一のオキシアルキレン重合体を目標とする分子量付近まで重合した後に添加するのが良い。複合金属シアン化物錯体を用いたアルキレンオキシドの重合ではGPCピークトップ分子量の異なるイニシエータが共存する場合、より低分子量であるイニシエータの重合が優先して進行し、より高分子量であるイニシエータの重合がほとんど進行しない特徴を有する。この傾向は分子量の異なるイニシエータから得られるオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比が、該イニシエータの活性水素基数比付近になるまで続き、その後その比を維持するように各々のイニシエータの分子量が増大する。従って、第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比を任意に決める為には、第一のオキシアルキレン重合体を目標とする分子量付近まで重合した後に第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータ(すなわち、1個の活性水素基を有するイニシエータ)を添加するのが良い。

[0029] 第二のオキシアルキレン重合体の分子量は、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータ添加後に供給するアルキレンオキシド量で任意に決めることができる。そのアルキレンオキシド供給量は、第一のオキシアルキレン重合体を重合する際に供給された第一のイニシエータのモル量当たりのアルキレンオキシド供給量の0.6倍以下であり、0.6倍より大きい場合には第二のオキシアルキレン重合体の分子量が大きくなるため好ましくない。同アルキレンオキシド供給量は、0.5倍以下であることが好ましく、0.4倍以下であることが特に好ましい。

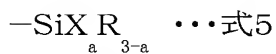
[0030] 一方、共開始法では、第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分

子量比を任意に決めることができないが、第二のオキシアルキレン重合体を第一のオキシアルキレン重合体と共に重合できるために分子量、その比ともに大きい第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を簡便に得ることができる。このようなオキシアルキレン重合体は分子量が大きい為に粘度低減効果は小さいが、分子末端数が少なくなる為に導入する加水分解性珪素基量が少なくなりコスト的に有利であり、加水分解性珪素基導入後に湿分等により硬化した硬化物の柔軟性も適度に付与できる方法として適用することができる。

[0031] 本発明の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体は、活性水素基を含有したオキシアルキレン重合体に適当な方法で加水分解性珪素基を導入することによって得られる。

[0032] 本発明における加水分解性珪素基としては、湿分で加水分解および架橋反応が起こる珪素基であればよく、一般に知られている加水分解性珪素基が使用できる。

[0033] 例えば、式5で表される珪素基がよい。



式中Rは炭素数1〜20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

[0034] Xは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などがある。

[0035] これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

[0036] 式5で表される珪素基のオキシアルキレン重合体への導入方法は特には限定されないが、例えば以下の方法(A)〜(D)で導入することができる。なお、下記(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合、不飽和基含有オキシアルキレン重合体に変換して使用する。但し、この場合1個の活性水素基を有する第二のオキシア

ルキレン重合体のイニシエータとしては、式1で表されるイニシエータを用いる必要がある。

[0037] R^1-OH …式1

式中、 R^1 は不飽和基を有しない炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基である。

[0038] R^1 に不飽和基を有するイニシエータを用いて第二のオキシアルキレン重合体を重合した場合、第二のオキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換すると、少なくとも2個の不飽和基を有するオキシアルキレン重合体となる。そのため、湿分等で硬化した本発明の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性が低下し、硬く脆い硬化物となってしまう。

[0039] 従って、下記(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合、1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとして、式1で表されるイニシエータを用いる必要がある。

[0040] また、(B)や(C)の方法で加水分解性珪素基を導入する方法では、活性水素基とイソシアネート化合物を反応させる際に進行する副反応の為に(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合より粘度が上昇しやすい欠点を有するが、本発明の原料となる活性水素基を有する第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を用いると、原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体の粘度を下げるができるため、加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の粘度を効果的に低減することが出来る。

[0041] (A)オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換し(式2)、不飽和基含有オキシアルキレン重合体とした後、式6で表される水素化珪素化合物を反応させる方法。

$-O-R^2$ …式2

式中、 R^2 は不飽和結合を有する炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基である。

$HSiX R_a \quad \dots$ 式6

式中R、X、aは前記に同じである。

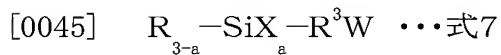
[0042] ここで不飽和基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をオキシアルキレン重合体の活性水素基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法などが挙げられる。

[0043] (B)オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基と式3で表される化合物を反応させる方法。



式中R、X、aは前記に同じ、 R^3 は炭素数1〜20の置換または非置換の2価の有機基である。

[0044] (C)オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基とトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基に変換した後、該イソシアネート基に式7で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



式中R、 R^3 、X、aは前記に同じ、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

[0046] (D)オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換し、その不飽和基とWがメルカプト基である式7で表される珪素化合物を反応させる方法。

[0047] 本発明の組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。さらに必要ならば可塑剤等も含むことができる。

[0048] 第一と第二のオキシアルキレン重合体の加水分解性珪素基含有量は、原料としたオキシアルキレン重合体中に含まれていた活性水素基に対して40%以上100%以下が好ましく、50%以上100%以下であることがより好ましく、60%以上100%以下であることが特に好ましい。

[0049] 本発明の製造方法で得た加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体は、そのまま、若しくは種々の添加剤を配合して室温硬化性組成物とすることが出来る。

[0050] 硬化触媒には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、

テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物;ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブチルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキシライド、ジブチルスズジノニルフェノキサイド、ジブチルスズオキシライド、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキシライドとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物;オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ、パーサチック酸スズなどの2価のスズ化合物;アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類;ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類;オクチル酸鉛;ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩;過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂;過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物; γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤;などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

[0051] これらの硬化触媒の使用量は、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1〜20重量部程度が好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると硬化速度

が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので好ましくない。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので好ましくない。

[0052] 本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式 $R_{4-a}Si(OR)_a$ (式中、R、aは前記に同じ。) で示されるケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中のRが、炭素数6〜20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.01〜20重量部程度が好ましく、0.1〜10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

[0053] 本発明の組成物には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジルルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジルルー γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカ

プトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1〜20重量部の範囲で使用される。特に、0.5〜10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

- [0054] 本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

- [0055] 本発明の組成物は、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して1〜300重量部、好ましくは10〜200重量部である。
- [0056] これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対し、1〜200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して5〜200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。脂肪酸表面処理膠質炭酸カルシウムと表面処理がされていない重質炭酸カルシウムなど粒径が1 μ 以上の炭酸カルシウムを併用して用いることができる。
- [0057] 組成物の作業性(キレなど)向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用することもできる。作業性(キレなど)向上には、バルーンの粒径は0.1mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状

にするためには、5ー300 μ mが好ましい。

- [0058] 本発明の組成物は、サイジングボード、特に窯業系サイジングボードなど住宅の外壁の目地に好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物が直径で0.1mm以上、好ましくは0.1ー5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐候性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。
- [0059] 本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含むと硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mmー1mm、さらには0.2ー0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5ー100重量%、さらには20ー50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。
- [0060] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより

、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0061] 物性調整剤は本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用される。

[0062] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類;水添ヒマシ油誘導体類;ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用される。

[0063] 本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ジ(2-エチルヘキシル)4,5-エポキシシクロヘキサノール-1,2-ジカーボキシレート(E-PS)、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等があげられる。これらのなかではE-PSが特に好ましい。硬化物の還元性を高める目的には分子中にエポキシ基を1個有する化合物を用いるのが好ましい。エポキシ化合物は本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

[0064] 本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、

ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)ジメタクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁一、第106頁一、第117頁一)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

[0065] 光硬化性物質の使用量は、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.01〜20重量部が好ましく、さらには0.5〜10重量部範囲が好ましい。0.01重量部以下では耐候性を高める効果が小さく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じるため好ましくない。

[0066] 本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマ

ニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1, 3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、C5-C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.1-20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは1-10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

[0067] 本発明の組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD、チヌビン144；CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68（以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製）；サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744（以上いずれも三共株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4

ー283259号公報や特開平9ー194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.1ー10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2ー5重量部である。

[0068] 本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.1ー10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2ー5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9ー194731号公報にも記載されている。

[0069] 本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5ー70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD, チヌビン144; CHIMASSORB119FL (以上いずれも日本チバガイギー株式会社製); MARKLA-57, LA-62, LA-67, LA-63 (以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製); サノールLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744 (以上いずれも三共株式会社製)などの光安定剤が例示できる。

[0070] 本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.1ー10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2ー5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

[0071] 本発明の組成物には、エポキシ樹脂を添加し、弾性接着剤などとして用いることもできる。エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAの

グリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルーo-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と本発明のオキシアルキレン重合体の使用割合は、重量比で本発明のオキシアルキレン重合体／エポキシ樹脂＝100／1～1／100の範囲である。本発明のオキシアルキレン重合体／エポキシ樹脂の割合が1／100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがなくなり、本発明のオキシアルキレン重合体／エポキシ樹脂の割合が100／1をこえると、オキシアルキレン系重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して本発明のオキシアルキレン重合体を1～100重量部、さらに好ましくは5～100重量部使用するのがよい。一方、本発明の硬化物の強度を改善する場合には、本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対してエポキシ樹脂を1～200重量部、さらに好ましくは5～100重量部使用するのがよい。

[0072] エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチ

レンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホレンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

[0073] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に對し、0.1〜300重量部の範囲である。

[0074] エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

[0075] ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド

ド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の β -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

[0076] ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1〜100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

[0077] 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

[0078] 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

[0079] 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応

性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール； n -プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

[0080] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は本発明のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1〜20重量部、好ましくは0.5〜10重量部の範囲が好ましい。

[0081] 本発明の硬化性組成物は弾性シーラントや接着剤として特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤、接着剤として使用しうる。特に表面に塗料を塗布した場合の塗料非汚染性や目地周辺の非汚染性を要求され建築用シーラントに有用である。とりわけ、サイジングボード目地用シーラントや石材目地用シーラントとして特に有用である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの接着組成物としても使用可能である。接着剤として通常の接着剤の他、コンタクト接着剤用原料としても使用できる。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

実施例

[0082] 以下に本発明の実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、水酸基含有オキシアルキレン重合体の場合、数平均分子量を以下のように求める。末端構造を水酸基と不飽和基であると仮定し、水酸基量をJIS K1557に準拠した方法で、不飽和基量をJISK0070に準拠した方法で求め、イニシエータの末端数

を考慮して求めた分子量として数平均分子量を定義する。GPC(ゲルパーミューションクロマトグラフィー)ピークトップ分子量(以下、GPCMp)、及び分子量分布(M_w/M_n)はGPC分析装置により溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定したポリスチレン換算の値として求めた。また、前記GPCピークトップ分子量と前記数平均分子量の回帰式をあらかじめ求めておき、それを用いて数平均分子量を推定することもできる。なお、粘度はE型粘度計を用いて23℃で測定した。

[0083] (実施例1)

＜オキシアルキレン重合体の合成＞

数平均分子量2,000のポリオキシプロピレンジオール50gを第一のオキシアルキレン重合体のイニシエータとし、複合金属シアン化物錯体触媒存在下、プロピレンオキシド(以下、PO)950gを反応させて、GPCMp40,000、粘度150Pa・sの第一のオキシアルキレン重合体を得た。これに第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとしてブタノール8gを添加し、PO315gを反応させて、GPCMp4,000の第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体を得た。第一のオキシアルキレン重合体と第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体(P-1)の粘度は72Pa・sであった。

[0084] ＜加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の合成＞

P1にナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液をナトリウムが水酸基1モルに対して1.2倍モルとなるよう添加し、減圧下130℃で脱メタノール反応を行った後、アリルクロライドを水酸基1モルに対して1.5倍モルとなるよう添加して2時間反応させた。減圧下で未反応の揮発成分を留去し、副生した無機塩などを除去精製して末端アリルオキシ化ポリオキシプロピレン重合体を得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルオキシ基に変換されていた。得られた末端アリルオキシ化ポリオキシプロピレン重合体500gに対し、ジビニルテトラメチルシロキサン白金錯体のキシレン溶液(白金度3質量%含有)存在下、メチルジメトキシシランを90℃で2時間反応させ、全分子末端基の75%にメチルジメトキシシリルプロピル基を導入した粘度80Pa・sのポリオキシプロピレン重合体(P-2)を得た。

[0085] (従来法)

従来は、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体を触媒存在下単独で重合し、その後加水分解性珪素基を導入して、加水分解性珪素基含有の第一のオキシアルキレン重合体を単独で合成していた。また、1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体を触媒存在下単独で重合し、その後加水分解性珪素基を導入して、加水分解性珪素基含有の第二のオキシアルキレン重合体を単独で合成していた。その後、各々を混合して硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体としていた。

請求の範囲

- [1] 少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を原料とし、前記活性水素基を加水分解性珪素基に変換する加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。
- [2] 第二のオキシアルキレン重合体原料のGPC (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー) ピークトップ分子量を第一のオキシアルキレン重合体原料のGPCピークトップ分子量の0.6倍以下とする請求項1に記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。
- [3] 第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体原料の粘度を第一のオキシアルキレン重合体原料の粘度の3/4以下とする請求項1または2に記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。
- [4] 第一のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、第二のオキシアルキレン重合体300重量部以下が共存するオキシアルキレン重合体を原料とする請求項1〜3のいずれかに記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。
- [5] 第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体原料が、触媒存在下少なくとも2個の活性水素基を有する第一のイニシエータにアルキレンオキシドを反応させ第一のオキシアルキレン重合体を生成させた後、1個の活性水素基を有する第二のイニシエータを加え、さらにアルキレンオキシドを反応させ第二のオキシアルキレン重合体を生成させて得たものである請求項1〜4のいずれかに記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。
- [6] 請求項5に記載の製造方法において、第二のイニシエータを加えた後の第二のイニシエータに対するモル量当たりのアルキレンオキシド供給量が、第二のイニシエータを加える前の第一のイニシエータに対するモル量当たりのアルキレンオキシド供給量の0.6倍以下である加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法
- [7] 第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体原料が、触媒存在下、第一のイニシエータと第二のイニシエータを共存させてからアルキレンオキシドを反応させて得たものである請求項1〜4のいずれかに記載の加水分解

性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法

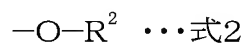
- [8] 第二のオキシアルキレン重合体原料を、式1で表される第二のイニシエータから製造する請求項1〜7のいずれかに記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。



(式中、 R^1 は不飽和基を有しない、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基)

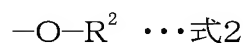
- [9] 触媒が複合金属シアン化物錯体触媒である請求項5〜8のいずれかに記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。

- [10] オキシアルキレン重合体の活性水素基を式2で表される基に変換する工程を含む請求項1〜9のいずれかに記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。



(式中、 R^2 は不飽和結合を有する、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基)

- [11] オキシアルキレン重合体の活性水素基を式2で表される基に変換した後、加水分解性珪素基を導入する請求項10に記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。



(式中、 R^2 は不飽和結合を有する、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基)

- [12] オキシアルキレン重合体の活性水素基と式3で表される化合物を反応させて加水分解性珪素基を導入する請求項1〜9のいずれかに記載の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。



(式中 R は炭素数1〜20の置換または非置換の1価の有機基、 X は加水分解性基、 a は1〜3。 R^3 は炭素数1〜20の置換または非置換の2価の有機基)

- [13] 請求項1〜12のいずれかに記載の方法で製造された加水分解性珪素基含有オキ

シアロキレン重合体からなる室温硬化性組成物。

- [14] 室温硬化性組成物が実質的に可塑剤を含有しない請求項13に記載の室温硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G65/336, C08L71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G65/336, C08L71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-216823 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 August, 1992 (06.08.92), Claims; Par. Nos. [0026] to [0031] (Family: none)	1-14
Y A	JP 03-072527 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March, 1991 (27.03.91), Claims; Full text & US 5223583 A & EP 0397036 B1 & JP 2000-0063510 A	1-13 14
Y	JP 09-095609 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Par. Nos. [0026] to [0035]; Full text (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2005 (11.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-095619 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Par. Nos. [0025] to [0033]; Full text (Family: none)	1-14
Y A	JP 05-065405 A (Kaneka Corp.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; Par. Nos. [0030] to [0034]; Full text & US 5286780 A & EP 0531971 A1	1-13 14
Y A	JP 05-065406 A (Kaneka Corp.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; Par. Nos. [0029] to [0033]; Full text (Family: none)	1-13 14
A	JP 10-036500 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; Full text & US 6047371 A & EP 0825528 A2	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 C08G65/336, C08L71/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 C08G65/336, C08L71/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 04-216823 A (旭硝子株式会社), 1992. 08. 06, 特許請求の範囲及び段落番号【0026】～【0031】、(ファミリーなし)	1-14
Y	JP 03-072527 A (旭硝子株式会社) 1991. 03. 27, 特許請求の範囲及び全文、 & US 5223583 A & EP 0397036 B1 & JP	1-13
A	2000-0063510 A	14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11. 04. 2005	国際調査報告の発送日 26. 4. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松浦 新司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3346

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 09-095609 A (旭硝子株式会社) , 1997. 04. 08, 特許請求の範囲、段落番号【0026】～【0035】及び全文、 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 09-095619 A (旭硝子株式会社) 1997. 04. 08, 特許請求の範囲、段落番号【0025】～【0033】及び全文、 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 05-065405 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 03. 19, 特許請求の範囲、段落番号【0030】～【0034】及び全文、	1-13
A	& US 5286780 A & EP 0531971 A1	14
Y	JP 05-065406 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 03. 19, 特許請求の範囲、段落番号【0029】～【0033】及び全文、	1-13
A	(ファミリーなし)	14
A	JP 10-036500 A (旭硝子株式会社) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲及び全文、 & US 6047371 A & EP 0825528 A2	1-14